

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 5 2 2 7 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 5 2 2 7 9 ]

出      願      人                      日 本 製 紙 株 式 会 社  
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

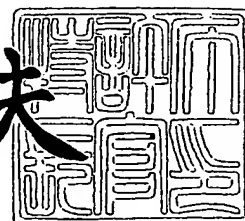
PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月    1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PA-7435

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 渡邊 誠幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 濱田 薫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 夏井 純平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 続 雄司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 伊達 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100074572

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河澄 和夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012553

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704982

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層が重合度 1000 以上のカルボキシメチルセルロース及びエーテル価度 0.8～1.5 のヒドロキシエチルセルロースを含有することを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】 前記顔料として、JIS K-5101 法による吸油量が 80 ml/100 g～120 ml/100 g の焼成カオリンを含有する請求項 1 記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩基性無色染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピュータの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録装置の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となってきており、感熱記録体の記録感度に対してより優れた品質が求められている。また、用途の多様化に伴い、低濃度から高濃度に

たるいずれの領域においても、高画質の記録像が得られることも求められている。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

これらの要求を満たす方法として、スーパーカレンダー等により感熱記録層表面の平滑度を高めることが一般的に行われているが、必ずしも満足すべき画質が得られなくなっている。また、高画質は下塗層の塗工均一性が重要であることが知られており、特開昭56-867921号ではスーパーカレンダーにより下塗層の平滑性を向上することが提案されているが、カレンダー圧によって下塗層の多孔性が損なわれ断熱性を失い感度が低下してしまう。さらに、ドット再現性に優れた感熱記録材料を提供するために、特開2000-108518号では第一中間層、第二中間層を積層する方法が提案されているが、工程が複雑になるなど製造上不利である。

そこで、本発明は、これらの問題を招くことなく、記録感度が高く、高画質の記録画像が得られる感熱記録体を提供することを課題とする。

### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題は、支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層が重合度1000以上のカルボキシメチルセルロース及びエーテル価度0.8～1.5のヒドロキシエチルセルロースを含有する感熱記録体とすることによって達成された。

### 【0005】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明における下塗層は、顔料、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースの他に、バインダーを主成分として含有するものである。本発明において優れた効果が得られる理由は明らかではないが、次のように考えられ

る。

#### 【0006】

本発明で用いられるカルボキシメチルセルロースは塗液の保水性を、ヒドロキシエチルセルロースは塗料の流動性を改善する効果があると考えられ、ヒドロキシエチルセルロースは、ハーキュレス粘度が低い、すなわち回転力（シア）がかかっている状態での流動性が高く、シアの低いところでは不動化しやすい。そのため、塗液の塗工時には滑らかに延び、塗工後は、すぐに固化し均質で凹凸のない塗工層が形成される結果、画像の均質性に寄与する下塗層を与えるものと推察される。また、カルボキシメチルセルロースは保水性が高いことから、支持体への水の浸透を抑えることができ、その結果凸凹のない塗工層の形成に寄与すると推測される。

#### 【0007】

本発明において、カルボキシメチルセルロースは、その重合度が塗料の保水性に影響すると考えられ、1000以上であるものが使用される。より好ましくは重合度1000～1500である。また、ヒドロキシエチルセルロースのエーテル化度は、塗料の流動性に影響すると考えられ、0.8～1.5が好ましく、より好ましくは1.0～1.3である。カルボキシメチルセルロースのエーテル化度としては0.55～0.75が好ましく、0.55～0.65がより好ましい。なお、本発明でいうエーテル価とは、カルボキシメチルセルロースの場合にはセルロースの持つ水酸基をカルボキシメチル基で置換した平均値を、ヒドロキシエチルセルロースの場合にはセルロースの持つ水酸基をエチレンオキサイドで置換した平均値を表す。

#### 【0008】

カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースは、両者の合計で顔料100重量部に対して0.5～5.0重量部含有することが好ましい。より好ましくは、顔料100重量部に対して0.5～3.5重量部であることが望ましい。カルボキシメチルセルロースの配合部数が少ない場合には、十分な保水性が得られず、好ましい配合量としては顔料100重量部に対して0.3重量部以上である。一方、ヒドロキシエチルセルロースの配合量が低い場合には十分な

流動性が得られず、また、逆に多い場合には粘度が高くなるために塗工することが出来なくなる。ヒドロキシエチルセルロースの好ましい配合量としては、その重合度などによっても異なるが、顔料100重量部に対して0.3～3.5重量部である。

#### 【0009】

本発明の下塗層には、バインダーとしてデンプン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子やスチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸系共重合体等の合成樹脂エマルジョン等を含有する。

#### 【0010】

この下塗層を形成するにあたっては、塗布量は $1\sim 15\text{ g/m}^2$ 程度で、通常の塗工機を用いて紙、再生紙、プラスチックフィルム、合成紙等の適当な材質の支持体上に塗布することによって容易に行われる。塗工方法としてはエアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法等の既知の塗布方法をいずれも利用してよいが、高濃度の塗工が可能で塗液が支持体に浸透しにくく、均一な層構成が形成されることからブレード塗工によって下塗層を形成することが好ましい。

#### 【0011】

下塗層に含有される顔料としては、(焼成)カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、無定形シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。特に吸油量(JIS K 5101法に基づく)が $80\text{ cc}/100\text{ g}\sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ の焼成カオリンは、発色感度と画質のバランスに優れた感熱記録体を得られ最も好ましい。このような焼成カオリンを用いることにより、十分な断熱効果が与えられ感度が高まるとともに、バインダーが顔料に多量に吸収されることがないため、均一な塗工層が形成されて良好な画質が得られると考えられる。一方で、焼成カオリンを用いると、一般に形状が扁平であるためか丸形の炭酸カルシウム等と比べて塗料の流動性に劣る傾向があり、また、焼成されていることから表面にシラノールのOH基(水酸基)が存在せず、水との結合性が弱くなり塗料の保水性が低

下しやすいと考えられる。これに対し、本発明では、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースの作用によって、焼成カオリンを用いた場合の塗料適性が改善されると考えられる。

### 【0012】

下塗層上に形成する感熱記録層は、従来公知の製造方法に拠って形成する。

本発明の感熱記録体に使用する無色ないし淡色の塩基性無色染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の塩基性無色染料の具体例を示す。また、これらの塩基性無色染料は単独または2種以上混合して使用してもよい。

### 【0013】

#### <トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド  
[別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド  
[別名マラカイトグリーンラクトン]

#### <フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ) フルオラン

3-n-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン



3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフル  
オラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

<ジビニル系ロイコ染料>

3,3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ  
フェニル)エテニル]-4,5,6,7-テトラブロモフタリド

3,3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ  
フェニル)エテニル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド

3,3-ビス-[1,1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イ  
ル]-4,5,6,7-テトラブロモフタリド

3,3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェ  
ニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2  
-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-  
2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1  
-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- $\gamma$ -(3'-ニトロ)アニリノ  
ラクタム

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- $\gamma$ -(4'-ニトロ)アニリノ  
ラクタム

1,1-ビス-[2',2',2'',2''-テトラキス-(p-ジメチルアミ  
ノフェニル)-エテニル]-2,2-ジニトリルエタン

1,1-ビス-[2',2',2'',2''-テトラキス-(p-ジメチルアミ

ノフェニル) -エテニル] -2- $\beta$ -ナフトイルエタン

1, 1-ビス- [2', 2', 2'', 2''-テトラキス- (p-ジメチルアミノフェニル) -エテニル] -2, 2-ジアセチルエタン

ビス- [2, 2, 2', 2'-テトラキス- (p-ジメチルアミノフェニル) -エテニル] -メチルマロン酸ジメチルエステル

#### 【0014】

本発明の感熱記録体に使用する顕色剤としては、無色ないし淡色の塩基性染料を発色させる従来公知の顕色剤を併用することができる。かかる顕色剤としては、例えば、特開平3-207688号、特開平5-24366号公報等に記載のビスフェノールA類、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス- (ヒドロキシフェニル) スルフィド類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1, 3-ジ [2- (ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] -ベンゼン類、4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル、ビスフェノールスルホン類が例示される。

#### 【0015】

本発明の感熱記録体に使用する増感剤としては、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ- (3-メチルフェノキシ) エタン、p-ベンジルビフェニル、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ (p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ (p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、o-キシレン-ビス- (フェニルエーテル)、4- (m-メチルフェノキシメチル) ビフェニル、4, 4'-エチレンジオキシ-ビス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ (3-メチルフェノキシ) エチレン、ビス [2- (4-メ

トキシーフエノキシ) エチル] エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、p-トルエンスルホン酸フェニルを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0016】

また、記録画像の耐油性効果等を示す画像安定剤として、

4, 4'-ブチリデン (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)

2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール

1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) ブタン

1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン

等を添加することもできる。

#### 【0017】

このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

#### 【0018】

本発明の感熱記録体に使用する塩基性無色染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性無色染料1部に対して顕色剤0.5～10部、填料0.5～10部程度が使用される。

#### 【0019】

上記組成からなる塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録体を得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

#### 【0020】

塩基性無色染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、ア

トライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアーナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

#### 【0021】

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必適宜付加することができる。

#### 【0022】

##### 【実施例】

##### <<感熱記録体の製造；実施例1、比較例1～4>>

以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。各種溶液、分散液、あるいは塗液を以下のように調製した。

#### 【0023】

##### [実施例1]

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗層塗液を調製した。

U液（下塗層塗液）

焼成カオリン（エンゲルハード社製商品名：アンシレックス90、

<吸油量  $90 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ >）

100部

スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス (固形分 48%)	40部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	30部
カルボキシメチルセルロース 2%水溶液	
(重合度: 1,000~1,500、エーテル価度: 0.55~0.65)	
	25部
ヒドロキシエチルセルロース (エーテル価度: 1.0~1.3)	
2%水溶液	30部
水	100部

次いで、下塗層塗液を支持体 ( $60 \text{ g/m}^2$ の基紙) の片面に塗布した後、乾燥を行い、塗布量  $10.0 \text{ g/m}^2$  の下塗層を得た。

下記配合の顕色剤分散液 (A液)、及び塩基性無色染料分散液 (B液) を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径 1 ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

#### A液 (顕色剤分散液)

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	6.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	18.8部
水	11.2部

#### B液 (塩基性無色染料分散液)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2)	2.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	4.6部
水	2.6部

次いで下記の割合で分散液を混合して記録層の塗液とした。

#### 記録層塗液

A液 (顕色剤分散液)	36.0部
B液 (塩基性無色染料分散液)	9.2部
カオリンクレー (50%分散液)	12.0部

次いで、記録層塗液を前記下塗層形成紙の下塗層上に塗布量  $6.0 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度

が500～600秒になるように処理して感熱記録体を得た。

【0024】

[比較例1]

実施例1のU液（下塗層塗液）にカルボキシメチルセルロースを配合しなかった以外は、実施例1と同様に感熱記録体を作成した。

【0025】

[比較例2]

実施例1のU液（下塗層塗液）にヒドロキシエチルセルロースを配合しなかった以外は、実施例1と同様に感熱記録体を作成した。

【0026】

[比較例3]

実施例1のU液（下塗層塗液）にカルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースを配合しなかった以外は、実施例1と同様に感熱記録体を作成した。

【0027】

[比較例4]

実施例1のU液（下塗層塗液）を調製する際に、重合度：1,000～1,500、エーテル価度：0.55～0.65のカルボキシメチルセルロースの変わりに重合度：400～500、エーテル価度：1.3～1.6のカルボキシメチルセルロースを使用した以外は、実施例1と同様に感熱記録体を作成した。

【0028】

<記録感度評価>

作製した感熱記録体について、大倉電気社製のTH-PMD（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.27mJ/dotで印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し評価した。

【0029】

<画質評価>

ベタ印字部を目視で評価した。

○：白抜け部分が観察されない。

△：白抜け部分がやや多く観察される。

×：白抜け部分が非常に多い。

【0030】

【表1】

表 1

	記録濃度	画質
実施例 1	1.35	○
比較例 1	1.32	△
比較例 2	1.31	△
比較例 3	1.31	×
比較例 4	1.33	△

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、記録感度が高く、画質の優れた感熱記録体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画質の良好な感熱記録体の提供。

【解決手段】 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層が重合度1000以上のカルボキシメチルセルロース及びエーテル価度0.8～1.5のヒドロキシエチルセルロースを含有することを特徴とする感熱記録体。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 2 2 7 9
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 2 2 8 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月30日
-------	-------------

次頁無

特願2002-252279

出願人履歴情報

識別番号

[000183484]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1993年 4月 7日

名称変更

東京都北区王子1丁目4番1号  
日本製紙株式会社